



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> <b>C08J 3/12, C08F 2/32</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 92/13912</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 20. August 1992 (20.08.92)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP92/00226 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. Februar 1992 (03.02.92)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 41 03 969.6      9. Februar 1991 (09.02.91)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHNEIDER, Reinhard [DE/DE]; Hanns-Fay-Strasse 4, D-6710 Frankenthal (DE). GRUND, Norbert [DE/DE]; Merziger Strasse 7 b, D-6700 Ludwigshafen (DE). HARTMANN, Heinrich [DE/DE]; Weinheimer Strasse 46, D-6703 Limburgerhof (DE).		<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> AGGLOMERATED POLYMER PARTICLES PRODUCED FROM FINELY DIVIDED WATER-SOLUBLE OR WATER-SWELLABLE POLYMERISATES  <b>(54) Bezeichnung:</b> AGGLOMERIERTE POLYMERTeilchen AUS FEINTEILIGEN, WASSERLÖSLICHEN ODER WASSERQUELLBAREN POLYMERISATEN  <b>(57) Abstract</b> <p>Described are agglomerated polymer particles produced from finely divided water-soluble or water-swella- ble polymerisates and a method of producing such particles by the removal of water from azeotropic water-in-oil emulsions of water-soluble or water-swella- ble polymerisates in the presence of 1-40 % by wt., relative to the polymers, of poly(alkylene glycol) compounds (a) obtained by the addition reaction of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkylene oxides with alcohols, phenols, amines or carboxylic acids and (b) contain- ing at least two alkylene oxide units in the polymer structure. The agglomerated polymer particles thus produced are subse- quently isolated. The water-soluble agglomerated polymer particles may be used as flocculation, retention and water-remo- val agents, while the water-swella- ble polymer powder may be used as a thickening agent for aqueous systems, in particular for textile-printing pastes.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Agglomerierte Polymerteilchen aus feinteiligen, wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisaten und Verfahren zu ih- rer Herstellung durch azeotropes Entwässern von Wasser-in-Öl-Emulsionen von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polyme- risaten in Gegenwart von 1 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Polymeren, an Polyalkylenglykolen, die (a) durch Anlagerung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden an Alkohole, Phenole, Amine oder Carbonsäuren erhältlich sind, und (b) mindestens 2 Alkylenoxid- Einheiten einpolymerisiert enthalten und Isolieren der agglomerierten Polymerteilchen. Die wasserlöslichen agglomerierten Polymerteilchen werden als Flockungsmittel, Retentions- und Entwässerungsmittel verwendet, während die wasserquellba- ren Polymerpulver als Verdickungsmittel für wässrige Systeme, insbesondere als Verdickungsmittel für Textildruckpasten einge- setzt werden.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TC	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

## Agglomerierte polymerteilchen aus feinteiligen, wasserlöslichen oder wasserquellbaren polymerisaten

### 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft agglomerierte Polymerteilchen aus feinteiligen, wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisaten und ein Verfahren zur Herstellung durch Agglomerieren und Isolieren  
10 der Polymerteilchen aus Wasser-in-Öl-Emulsionen von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisaten und die Verwendung der Polymerisate als Flockungsmittel, Retentions- und Entwässerungsmittel und als Verdickungsmittel zur Erhöhung der Viskosität wäßriger Systeme.

15

Nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation gemäß der US-PS 2 982 749 sind perlförmige, wasserlösliche Polymerisate dadurch erhältlich, daß man eine wäßrige Lösung von Monomeren in einer hydrophoben Flüssigkeit unter Verwendung von  
20 Wasser-in-Öl-Suspensionsmitteln suspendiert und die Monomeren darin in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators polymerisiert. Die dabei entstehenden Polymerisatkügelchen werden abgetrennt und getrocknet. Aufgrund der Teilchengröße von etwa 100 bis 500  $\mu\text{m}$  bereitet die Isolierung der Polymerkügelchen keine Schwierigkeiten.

25

Aus der US-PS 3 284 393 ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisaten bekannt, bei dem man die wasserlöslichen Monomeren in Gegenwart von Wasser-in-Öl-Emulgatoren unter Einwirkung hoher Scherkräfte in einer inerten hydrophoben Flüssigkeit emulgiert und dann darin in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren polymerisiert. Die durchschnittliche Teilchengröße der Polymerisate beträgt beispielsweise 0,1  $\mu\text{m}$ . Die Polymerisate können aus solchen Wasser-  
30 in-Öl-Polymeremulsionen nicht durch Filtrieren oder Zentrifugieren isoliert werden. Um sie in reiner Form zu gewinnen, ist es vielmehr erforderlich, die Polymerisate aus der Emulsion zu flocken und danach zu filtrieren. Dieses Verfahren kommt für eine technische Nutzung nicht in Betracht, weil wegen des Einsatzes  
35 größerer Mengen an Fällungsmitteln eine aufwendige Reinigung der Ölphase erforderlich ist. Wasser-in-Öl-Emulsionen wasserlöslicher

40

Polymerisate wurden daher gemäß der Lehre der US-PS 3 642 019 direkt verwendet, indem man die Wasser-in-Öl-Polymeremulsion in Gegenwart eines Netzmittels in einem wäßrigen Medium invertiert, wobei das Polymerisat rasch in Lösung geht. Nachteilig ist hier-  
5 bei, daß die Ölphase der Wasser-in-Öl-Polymeremulsion dabei verloren geht.

Aus der US-PS 4 059 552 sind vernetzte, feinteilige Polymerisate bekannt, deren Teilchendurchmesser weniger als 4  $\mu\text{m}$  beträgt.  
10 Diese Polymerisate werden aus wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Vernetzern nach dem Verfahren der Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisation oder nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation hergestellt. Bei beiden Verfahren wird zur Einstellung der gewünschten  
15 geringen Teilchengröße der Polymerisate eine spezielle Emulgier- vorrichtung benötigt. Die feinteiligen Wasser-in-Öl-Polymer- emulsionen werden einer azeotropen Destillation unterworfen, um daraus Wasser abzudestillieren. Die Polymerisate werden dadurch erhalten, daß man zu der azeotrop entwässerten Polymersuspension  
20 ein Flockungsmittel zusetzt und die Polymerteilchen danach ab- filtriert. Wie bereits oben ausgeführt, ist die Verwendung eines Flockungsmittels technisch aufwendig.

Aus der DE-OS 24 19 764 ist die azeotrope Entwässerung von  
25 Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen zu nichtwäßrigen Polymerdisper- sionen bekannt. Die mittlere Teilchengröße der Polymerisate beträgt 0,01 bis 1  $\mu\text{m}$ . Diese feinteiligen Dispersionen zeichnen sich durch eine hohe Lagerstabilität aus. Die Polymerisate können daraus nicht durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren  
30 gewonnen werden.

Aus der DE-OS 25 57 324 ist ein Verfahren zur Herstellung von sedimentationsstabilen Wasser-in-Öl-Dispersionen von Acrylamid- polymerisaten bekannt. Man verwendet hierfür Netzmittel mit einem  
35 HLB-Wert oberhalb von 10 und spezielle Wasser-in-Öl-Emulgatoren. Die in den Emulsionen enthaltenen Polymerisate können ebenfalls nicht abfiltriert oder abzentrifugiert werden.

Nach dem Verfahren der DE-OS 36 41 700 erhält man Wasser-in-Öl-  
40 Emulsionen vernetzter, wasserquellbarer Polymerisate durch Co-

- polymerisieren von wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit 100 bis 5000 ppm, bezogen auf die Monomermischung, eines mindestens bifunktionellen Vernetzers in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-öl-Emulsion in Gegenwart eines Wasser-in-öl-Emulgators und eines Emulgators mit einer HLB-Wert von mindestens 10 unter Verwendung von wasserlöslichen Polymerisationsinitiatoren. Aus solchen Dispersionen kann das Polymerisat nicht durch einfaches Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren gewonnen werden.
- 10 Aus der US-A-3 849 361 ist die Herstellung mikrodisperser Suspensionen von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren in Polyglykolen durch azeotropes Entwässern von Wasser-in-öl-Polymeremulsionen, nachfolgendem Zusatz von Polyglykolen und
- 15 Abdestillieren der Öle der ursprünglich eingesetzten Wasser-in-öl-Polymeremulsionen bekannt. Die so erhältlichen sedimentationsstabilen Polymersuspensionen in Polyglykolen werden direkt angewendet, z.B. als Verdickungsmittel für wäßrige Systeme.
- 20 Aus der US-A-3 975 341 ist ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen Polymerisaten bekannt, die beim Eintragen in Wasser gelfreie wäßrige Lösungen bilden. Die Polymerisate werden hergestellt, indem man zu einer unter Rückfluß siedenden azeotropen Emulsion, die aus einer größeren Menge eines Öls und einer
- 25 kleineren Menge an Wasser besteht, kontrolliert eine wäßrige Lösung zufügt, die einen Polymerisationsinitiator und mindestens etwa 50 Gew.%, bezogen auf die Lösung, an wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren enthält. Nach Beendigung der Monomerzugabe wird das Wasser azeotrop abdestilliert und das
- 30 feinteilige Polymerisat abfiltriert. Um wasserlösliche Polymerisate zu erhalten, erfolgt die Polymerisation in Gegenwart eines Gelinhibitors, z.B. Isopropanol, Isobutanol, Glycerin oder 1,3-Butylenglykol. Die Polymerisatteilchen bestehen aus einer fest zusammenhängenden Aggregation kleinerer Polymerteilchen.
- 35 Aus der nicht vorveröffentlichten EP-A-412 388 ist ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen Polymerisatpulvern durch Polymerisieren von wasserlöslichen Monomeren in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-öl-Emulsion in Gegenwart von Wasser-in-öl-Emulgatoren und Polymerisationsinitiatoren, azeotropes Entwässern der
- 40 entstandenen Wasser-in-öl-Polymersuspension und Isolierung der

suspendierten feinteiligen Polymerisatpulver bekannt, wobei man entweder die Polymerisation der wasserlöslichen Monomeren in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, an Schutzkolloiden durchführt oder

5 die Schutzkolloide der Wasser-in-Öl-Polymersuspension nach Beendigung der Polymerisation zusetzt. Bei diesem Verfahren findet eine Agglomeration der Primärteilchen der Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen statt, so daß man filtrierbare Polymersuspensionen erhält. Durch Zusatz von aprotischen, polaren Lösemitteln kann

10 die Filtrierbarkeit der nach dem azeotropen Entwässern vorliegenden Polymersuspensionen zwar verbessert werden, jedoch wäre eine weitergehende verbesserte Filtrierbarkeit wünschenswert.

Wie aus dem oben angegebenen Stand der Technik hervorgeht, können

15 die nach der umgekehrten Wasser-in-Öl-Polymerisation erhältlichen Polymerisate zwar relativ leicht gewonnen werden, jedoch ist dieses Verfahren in der Praxis relativ aufwendig und führt zu Polymerisatperlen, die nicht sofort in Wasser rückstandsfrei auflösbar sind. Dagegen erhält man durch Einrühren einer Wasser-in-

20 Öl-Polymeremulsion in Gegenwart eines Netzmittels praktisch sofort eine wäßrige Polymerlösung. Der Nachteil hierbei ist jedoch, daß die Ölphase verlorenggeht. Dies ist außerdem aus ökologischen Gründen nicht erwünscht. Die nach den übrigen Verfahren aus Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen erhaltenen Pulver haben

25 häufig den Nachteil, daß sie beim Handhaben stark stauben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, feinteilige, wasserlösliche oder wasserquellbare Polymerisate und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen. Die

30 Polymerisatpulver sollen praktisch nicht stauben und eine möglichst einheitliche Teilchengrößenverteilung aufweisen.

Die zuerst genannte Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit agglomerierten Polymerteilchen aus wasserlöslichen oder wasser-

35 quellbaren Polymerisaten mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 20 bis 5000  $\mu\text{m}$ , die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus Primärteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 15  $\mu\text{m}$  bestehen, die durch Polymerisieren von wasserlöslichen Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Vernetzungsmitteln,

40 nach Art einer Wasser-in-Öl-Polymerisation erhältlich sind und

durch azeotropes Entwässern der die Primärteilchen enthaltenden Wasser-in-Öl-Polymeremulsion in Gegenwart von agglomerierend wirkenden Polyalkylenglykolen, die

- 5 a) durch Anlagerung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden an Alkohole, Phenole, Amine oder Carbonsäuren erhältlich sind, und
- b) mindestens 2 Alkylenoxid-Einheiten einpolymerisiert enthalten,

10

herstellbar sind und daß die agglomerierten Polymerteilchen beim Eintragen in ein wäßriges Medium in die Primärteilchen zerfallen.

Die andere Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von feinteiligen, wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisaten durch Isolieren der Polymerteilchen aus Wasser-in-Öl-Emulsionen von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisaten, wenn man die Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen in Gegenwart von 1 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Polymeren, an agglomerierend wirkenden Polyalkylenglykolen, die

20

- a) durch Anlagerung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden an Alkohole, Phenole, Amine oder Carbonsäuren erhältlich sind, und
- 25 b) mindestens 2 Alkylenoxid-Einheiten einpolymerisiert enthalten,

25

azeotrop unter Agglomeration der Primärteilchen der Polymeremulsionen entwässert und die agglomerierten Polymerteilchen isoliert.

30

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man aus Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen praktisch nichtstaubende Pulver mit einer einheitlichen Teilchengrößenverteilung.

35

Wasser-in-Öl-Emulsionen von wasserlöslichen oder von wasserquellbaren Polymerisaten sind bekannt, vgl. US-A-3 284 393, US-A-4 059 552, DE-A-36 41 700 und US-A-3 849 361. Die Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen sind dadurch erhältlich, daß man wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere, gegebenenfalls

40

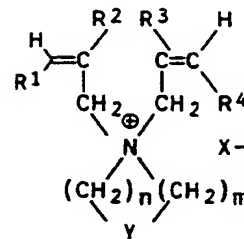
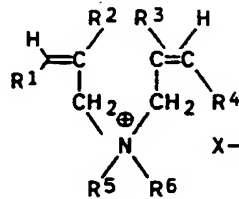
zusammen mit Monomeren, die als Vernetzer wirken und mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Gegenwart von Wasser-in-Öl-Emulgatoren und Polymerisationsinitiatoren polymerisiert.

Bei der Polymerisation können sämtliche wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden. Bei diesen Monomeren handelt es sich beispielsweise um monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Methacrylsäure sowie um die Amide dieser Carbonsäuren, insbesondere Acrylamid und Methacrylamid. Weitere geeignete wasserlösliche Monomere sind beispielsweise 2-Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Vinylmilchsäure. Die Monomeren, die Carboxyl-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen enthalten, können auch in partiell oder in vollständig mit Alkalimetallbasen, Ammoniak oder Aminen neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Weitere geeignete wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere sind Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylamino-C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl(meth)acrylate, wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat und Dimethylaminoneopentylmethacrylat. Die basischen Acrylate und Methacrylate werden vorzugsweise als Salz oder in quaternisierter Form bei der Homo- oder Copolymerisation eingesetzt. Die Neutralisation der basischen Acrylate und Methacrylate erfolgt beispielsweise mit Hilfe von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. Außerdem werden die basischen Acrylate und Methacrylate in quaternisierter Form eingesetzt. Die Quaternisierungsprodukte werden erhalten, indem man diese Verbindungen mit üblichen Quaternisierungsmitteln, wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Benzylchlorid, Laurylchlorid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat oder Epichlorhydrin quaternisiert. Geeignete Monomere sind auch olefinisch ungesättigte Nitrile, wie Acrylnitril oder Methacrylnitril.



Außerdem eignen sich wasserlösliche Diallylammoniumverbindungen der allgemeinen Formeln



- 5 in der  $X^-$  für ein Halogenidion, wie Chlorid-, Fluorid-, Bromid- und Iodid- oder ein Hydroxid-, Nitrat-, Methosulfat-, Hydrogensulfat- oder Dihydrogenphosphation steht, n und m ganze Zahlen von 1 bis 2, vorzugsweise  $n = m = 2$ ,

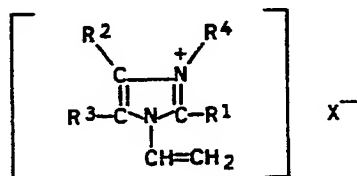
$Y = \text{N-Methyl, N-Ethyl, vorzugsweise ein Sauerstoffatom oder eine } \text{CH}_2\text{-Gruppe, und}$

- 10  $R_1, R_2, R_3$  und  $R_4$  jeweils ein Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und  $R_5$  und  $R_6$  H oder einen Alkylrest, der geradkettig oder verzweigt sein kann, mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Aryl- und/oder Benzylrest bedeuten.
- 15 Derartige diolefinisch ungesättigte Monomere sind z.B. Dimethyldiallylammoniumchlorid, Dimethyldiallylammoniumbromid, Diethyldiallylammoniumchlorid, Methyl-tert.-butyldiallylammoniummethosulfat, Methyl-n-propyldiallylammoniumchlorid, Dimethyldiallylammoniumhydrogensulfat, Dimethyldiallylammoniumdihydrogen-
- 20 phosphat, Di-n-butyl-diallylammoniumbromid, Diallylpiperidiniumbromid, Diallylpyrrolidiniumchlorid und Diallylmorpholiniumbromid.

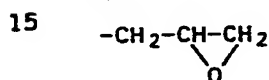
- 25 Geeignet sind auch N-Vinylpyrrolidone, wie N-Vinylpyrrolidon. Als wasserlösliches Monomer kommt auch N-Vinylformamid in Betracht. Es wird entweder allein oder in Mischung mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren copolymerisiert, z.B. mit N-Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazolin und/oder Dimethylaminoethylacrylat.

Eine weitere Gruppe von wasserlöslichen Monomeren sind N-Methylolamide von C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid. Diese Monomeren werden vorzugsweise bei der Herstellung von Copolymerisaten eingesetzt, z.B. Copolymerisate aus Acrylamid und N-Methylolacrylamid oder Copolymerisate aus Acrylamid, Acrylsäure und N-Methylolacrylamid.

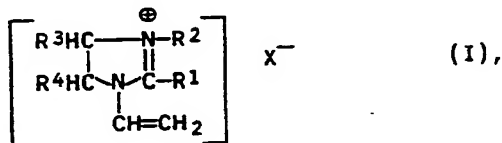
Außerdem kommen als wasserlösliche Monomere N-Vinylimidazolium-Verbindungen in Betracht, die beispielsweise mit Hilfe folgender Formel charakterisiert werden können:



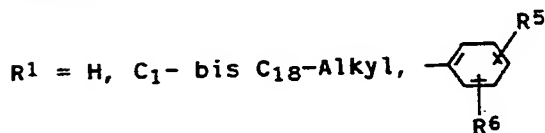
in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> = H, CH<sub>3</sub> und R<sup>1</sup> außerdem noch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> und C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und R<sup>4</sup> = H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, Benzyl- und



und X<sup>-</sup> ein Anion, wie Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, Methosulfat, Ethosulfat, Acetat, Sulfat, Hydrogensulfat und Dihydrogenphosphat sein kann. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Verbindungsklasse das unsubstituierte N-Vinylimidazol in Salzform. Weitere geeignete wasserlösliche Monomere sind N-Vinylimidazoline, die beispielsweise mit Hilfe folgender allgemeiner Formel charakterisiert werden können:



in der



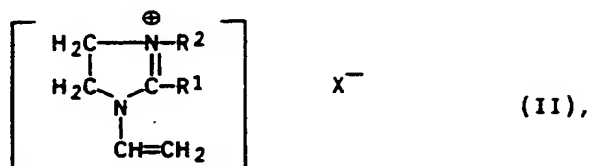
R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Cl,

R<sup>2</sup> = H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl,  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-$

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, und

X<sup>-</sup> ein Säurerest bedeutet.

Vorzugsweise setzt man bei der Polymerisation aus dieser Gruppe von Verbindungen 1-Vinyl-2-imidazolin-Salze der Formel II ein



in der

- 5 R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n- und i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und X<sup>-</sup> ein Säurerest ist. X<sup>-</sup> steht vorzugsweise für Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>O-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, R<sup>1</sup>-COO<sup>-</sup> und R<sup>2</sup> = H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und Aryl.
- 10 Der Substituent X<sup>-</sup> in den Formeln I und II kann prinzipiell jeder beliebige Säurerest einer anorganischen oder einer organischen Säure sein. Die Monomeren der Formel I werden erhalten, indem man die freie Base, d.h. 1-Vinyl-2-imidazoline, mit der äquivalenten Menge einer Säure neutralisiert. Die Vinylimidazoline können auch
- 15 beispielsweise mit Trichloressigsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure neutralisiert werden. Außer Salzen von 1-Vinyl-2-imidazolinen kommen auch quaternisierte 1-Vinyl-2-imidazoline in Betracht. Sie werden hergestellt, indem man 1-Vinyl-2-
- 20 imidazoline, die gegebenenfalls in 2-, 4- und 5-Stellung substituiert sein können, mit bekannten Quaternisierungsmitteln umsetzt. Als Quaternisierungsmittel können beispielsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylchloride oder -bromide, Benzylchlorid, Benzylbromid, Epichlorhydrin, Dimethylsulfat und Diethylsulfat in Betracht. Als
- 25 Quaternisierungsmittel verwendet man vorzugsweise Epichlorhydrin, Benzylchlorid, Dimethylsulfat und Methylchlorid.

- Vorzugsweise kommen als wasserlösliche ethylenisch ungesättigte Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, N-Vinylpyrrolidon, Acrylamid und Methacrylamid sowie Diallyldimethylammoniumchlorid in Betracht. Die Monomeren können
- 5 entweder allein zu Homopolymerisaten oder auch in Mischung miteinander zu Copolymerisaten polymerisiert werden. Von besonderem Interesse sind beispielsweise Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure, Copolymerisate aus Acrylamid und Methacrylsäure, Copolymerisate aus Methacrylamid und Acrylsäure, Copolymerisate
- 10 aus Methacrylamid und Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylamid, Acrylsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Copolymerisate aus Acrylamid, Acrylsäure und N-Vinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat, Copolymerisate aus Methacrylamid und Dimethylaminoethylmethacrylat und
- 15 Copolymerisate aus Methacrylamid und Dimethylaminoethylacrylat. Die Carbonsäuren und die anderen ethylenisch ungesättigten Säuren, wie Vinylsulfonsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure, können entweder in Form der freien Säure, in partiell neutralisierter oder auch in vollständig neutralisierter Form bei
- 20 der Polymerisation eingesetzt werden. Als Basen zur Neutralisation dieser Monomeren verwendet man beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Amine, wie Triethylamin, Butylamin, Morpholin und Ethanolamin.
- 25 Weitere geeignete wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere sind die Hydroxyalkylester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylate und Hydroxybutylmethacrylate, sowie
- 30 1,6-Hydroxyhexylacrylat. Diese Gruppe von Monomeren kann mit den anderen oben genannten Monomeren copolymerisiert werden. Von besonderem Interesse sind hier Copolymerisate aus Acrylamid und 2-Hydroxyethylacrylat, Copolymerisate aus Acrylamid, Acrylsäure und 2-Hydroxyethylacrylat und Copolymerisate aus Methacrylsäure, Acrylamid und 2-Hydroxyethylacrylat.
- 35

- Die wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren können gegebenenfalls zusammen mit wasserunlöslichen Monomeren
- 40 copolymerisiert werden, um die Eigenschaften der wasserlöslichen

Polymerisate zu modifizieren. Die wasserunlöslichen Monomeren werden dabei höchstens in einer solchen Menge eingesetzt, daß die entstehenden Polymerisate noch in Wasser löslich sind bzw. daß die Wasserlöslichkeit der Polymerisate in Form der Salze gegeben ist. Als wasserunlösliche Monomere kommen beispielsweise Vinyl-  
5 acetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren in Betracht, z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, n-Octyl-  
10 acrylat, Isooctylacrylat, Palmitylacrylat und Stearylacrylat sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure, z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat und Stearyl-  
methacrylat. Weitere geeignete Ester dieser Art sind beispielsweise die Halbester der Maleinsäure, z.B. Monomethylmaleinat,  
15 Monobutylmaleinat und Monoethylitaconat.

Wasserquellbare Polymerisate werden hergestellt, indem man bei der Polymerisation von wasserlöslichen Monomeren, wie sie oben beispielhaft beschrieben sind, zusätzlich Vernetzer einsetzt,  
20 d.h. Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nichtkonjugierte Doppelbindungen im Molekül enthalten. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylen-  
glykoldiacrylate und Polyethylen-  
glykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylen-  
glykolen eines Molekulargewichts von  
25 106 bis 8.500 ableiten, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylen-  
glykoldiacrylat, Propylen-  
glykoldiacrylat, Butandiol-  
diacrylat, Hexandiol-  
diacrylat, Hexandiol-  
dimethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopoly-  
30 merisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Anlagerungs-  
produkte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Trimethylolpropan,  
mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit,  
Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallyl-  
35 phthalat, Polyethylen-  
glykoldivinylether, Trimethylolpropan-  
diallylether, Polyethylen-  
glykoldivinylether, Butandiol-  
divinylether, Pentaerythrittri-  
allylether und/oder Divinylethylenharnstoff und/oder Triallylmonoalkylammoniumsalze, wie z.B. Triallyl-  
methylammoniumchlorid. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche  
40 Vernetzer ein, z.B. N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylen-

- glykoldiacrylate, Polyethylenglykoldimethacrylate, Pentaerythrit-triallylether und/oder Divinylnharnstoff. Die Vernetzer werden in einer Menge von 50 bis 5000 ppm entsprechend etwa 0,003 bis 0,3 Mol.%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten
- 5 Monomeren, verwendet.

- Um die Monomeren zu polymerisieren, löst man sie zunächst in Wasser. Die Konzentration der Monomeren in der wäßrigen Lösung beträgt 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%. Die wäßrige
- 10 Lösung wird dann unter Bildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion in einer inerten hydrophoben Flüssigkeit (Ölphase) in Gegenwart mindestens eines Wasser-in-Öl-Emulgators emulgiert. Als inerte hydrophobe Flüssigkeiten können praktisch alle mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten verwendet werden, die nicht in die
- 15 Polymerisation eingreifen. Vorzugsweise verwendet man hierfür aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe oder Mischungen aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Cyclohexan, Methylcyclohexan,
- 20 Decalin, Isooctan und Ethylcyclohexan. Aromatische Kohlenwasserstoffe, die als hydrophobe Flüssigkeit bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation verwendet werden, sind beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol und Isopropylbenzol. Daneben ist es selbstverständlich auch möglich, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie
- 25 Tetrachlorethan, Hexachlorethan, Trichlorethan und Chlorbenzol zu verwenden. Vorzugsweise verwendet man Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Kohlenwasserstoffe eines Siedebereiches von 60 bis 170°C. Der Anteil der Ölphase am Aufbau der Wasser-in-Öl-Polymeremulsion beträgt 15 bis 70, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%.

- 30 Um die wäßrige Monomerlösung in der Ölphase zu dispergieren, verwendet man die dafür bekannten Wasser-in-Öl-Emulgatoren. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Sorbitanester, wie Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitanpalmitat und
- 35 Sorbitanlaurat sowie um Glycerinester, deren Säurekomponente sich von C<sub>14</sub>- bis C<sub>20</sub>-Carbonsäuren ableitet. Weitere geeignete Emulgatoren sind die aus der DE-PS 25 57 324 bekannten Wasser-in-Öl-Emulgatoren, die erhältlich sind durch Umsetzung von

- 40 A) C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen mit Epichlorhydrin im Molverhältnis 1:0,5 bis 1:1,5 zu Glycidylethern,

- 5 B) Reaktion der Glycidylether mit (1) gesättigten, 2 bis 6 OH-Gruppen enthaltenden C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoholen oder (2) deren Monoether mit C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, im Molverhältnis Glycidylether zu (1) oder (2) von 1:0,5 bis 1:6 in Gegenwart von Säuren oder Basen und
- C) Alkoxylierung der Reaktionsprodukte gemäß (B) mit mindestens einem C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxid im Molverhältnis 1:1 bis 1:6.
- 10 Die in Betracht kommenden Wasser-in-Öl-Emulgatoren haben einen HLB-Wert von höchstens 8. Unter HLB-Wert versteht man die hydrophile-lipophile Balance des Emulgators, vgl. W.C. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. Band 1, 311 (1949). Die Wasser-in-Öl-Emulgatoren werden, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, in
- 15 einer Menge von 2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.% eingesetzt. Vorzugsweise werden diejenigen Wasser-in-Öl-Emulgatoren eingesetzt, die in der genannten DE-PS 25 57 324 beschrieben sind.
- 20 Als geeignete Radikale bildende Polymerisationsinitiatoren können sämtliche üblicherweise eingesetzte Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Bevorzugt sind wasserlösliche Initiatoren, wie Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Wasserstoffperoxid, Diacetylperoxidcarbonat, Dicyclohexylperoxidcarbonat, tert.-Butylperpivalat, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Bis-(tert.-butylperoxid)-cyclohexan, tert.-Butylperacetat, Dicumylperoxid, Di-tert.-amylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid und p-Menthanylhydroperoxid sowie Azo-
- 25 initiatoren, wie 2,2'-Azobis(2-methyl-N-phenylpropionamidin)-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis-(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis-[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]-dihydrochlorid. Bevorzugte Initiatoren sind Alkali- und Ammoniumpersulfate, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, Azobis-(isobutyronitril) und 2,2'-Azobis[2-(2-imidzolin-2-yl)-
- 35 propan]dihydrochlorid. Man kann entweder einen einzigen Initiator oder auch Mischungen mehrerer Initiatoren verwenden. Die Auswahl
- 40 der Initiatoren richtet sich in erster Linie nach der Temperatur,

- bei der die Polymerisation durchgeführt wird. Man kann auch zusätzlich Salze von Schwermetallen, z.B. Kupfer-, Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Nickel- und Chromsalze und/oder organische Verbindungen, wie Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie
- 5 Reduktionsmittel, wie beispielsweise Alkalidisulfit oder Formaldehydnatriumsulfoxylat zusammen mit mindestens einem der oben angegebenen Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren einsetzen. Solche Mischungen von Initiatoren ermöglichen das Polymerisieren bei niedrigeren Temperaturen. Die reduzierende Komponente von sogenannten Redox-Initiatoren kann beispielsweise von
- 10 Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat oder Hydrazin gebildet werden. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren benötigt man 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 2000 ppm eines Polymerisationsinitiators oder einer
- 15 Mischung mehrerer Polymerisationsinitiatoren. Die angegebenen Initiator Mengen entsprechen etwa 0,003 bis 0,3 Mol.% Initiator, bezogen auf die eingesetzten Monomeren.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Polymerisation der wasserlöslichen Monomeren zusätzlich in Gegenwart
- 20 mindestens eines Öl-in-Wasser-Emulgators durchgeführt. Der Einsatz dieser Gruppe von Emulgatoren ermöglicht die Herstellung besonders feinteiliger und sedimentationsstabiler Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen. Geeignete Öl-in-Wasser-Emulgatoren sind beispielsweise sämtliche Netzmittel, die einen HLB-Wert von mindestens 10 haben. Bei dieser Gruppe von Emulgatoren handelt es sich
- 25 im wesentlichen um hydrophile wasserlösliche Verbindungen, wie ethoxylierte Alkylphenole oder ethoxylierte Fettalkohole. Produkte dieser Art werden beispielsweise dadurch erhalten, daß man
- 30 C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylphenole oder C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkohole mit Ethylenoxid umsetzt. Vorzugsweise ethoxyliert man C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole. Das Molverhältnis von Alkylphenol bzw. Fettalkohol zu Ethylenoxid beträgt dabei im allgemeinen 1:5 bis 1:20. Weitere geeignete Emulgatoren sind beispielsweise alkoxylierte Fettamine. Sofern
- 35 die Emulgatoren einen HLB-Wert von 10 oder darüber bei der Polymerisation eingesetzt werden, so verwendet man sie in Mengen von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.



Die Polymerisation der Monomeren erfolgt in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Gegenwart von Wasser-in-Öl-Emulgatoren und ggf. Öl-in-Wasser-Emulgatoren sowie in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren. Die dabei erhältlichen Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen enthalten die Polymerisate in Form von Primärteilchen mit mittleren Teilchengrößen von ca. 0,1 bis 15  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$ . Mindestens 90 % der Primärteilchen der Wasser-in-Öl-Polymeremulsion haben einen mittleren Teilchendurchmesser von < 10  $\mu\text{m}$ .

Erfindungsgemäß werden die bekannten Wasser-in-Öl-Emulsionen von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisaten in Gegenwart von 1 bis 40 Gew.%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.%, bezogen auf die Polymeren, an agglomerierend wirkenden Polyalkylenglykolen entwässert, die

- a) durch Anlagerung von  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylenoxiden an Alkohole, Phenole, Amine oder Carbonsäuren erhältlich sind, und
- b) mindestens 2 Alkylenoxid-Einheiten einpolymerisiert enthalten.

Die Polyalkylenglykole bewirken während der azeotropen Entwässerung der Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen eine Agglomeration der Primärteilchen der Wasser-in-Öl-Polymeremulsion. Nach der azeotropen Entwässerung liegen Agglomerationen von Primärteilchen vor, die gemäß Siebanalyse einen mittleren Teilchendurchmesser von ca. 20 bis 5.000, vorzugsweise 50 bis 2500  $\mu\text{m}$  haben. Das in den Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisaten enthaltene Wasser wird durch azeotrope Destillation zu mindestens 70 %, bevorzugt zu 80 bis 99 % entfernt. Geringe Mengen an Wasser, die in den Polymerisaten verbleiben, stören nicht, im Gegenteil, sie führen dazu, daß sich die agglomerierten Teilchen schneller in Wasser auflösen als vollständig getrocknete agglomerierte Teilchen. Handelsübliche Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen, die einen Feststoffgehalt von mehr als 20 Gew.% aufweisen, werden zweckmäßigerweise vor Beginn der azeotropen Destillation mit 10 bis 200 Gew.%, bevorzugt mit 50 bis 150 Gew.%, eines Kohlenwasserstoffs mit einem Siedepunkt unter 150°C versetzt. Die azeotrope Entwässerung der Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen kann bei Normal-

druck, unter vermindertem Druck sowie unter erhöhtem Druck vorgenommen werden, z.B. in dem Bereich von 100 mbar bis 15 bar. Die Temperaturen werden vorzugsweise so gewählt, daß die Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen, die entwässert werden, nach Möglichkeit nicht geschädigt werden. Üblicherweise werden die Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen auf eine Temperatur in dem Bereich von 60 bis 170°C erhitzt.

Die als Agglomerationshilfsmittel in Betracht kommenden Polyalkylenglykole sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man die in Betracht kommenden Alkylenoxide, es sind dies Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid-1,2, Isobutylenoxid und Tetrahydrofuran an Alkohole, Phenole, Amine oder Carbonsäuren anlagert. Die genannten Alkylenoxide und Tetrahydrofuran können entweder allein oder in Mischung polymerisiert werden. Sofern Mischungen eingesetzt werden, erhält man polymere Verbindungen, in denen die Alkylenoxid-Einheiten statistisch verteilt sind. Man kann jedoch auch die Alkylenoxide in üblicher Weise zu Blockcopolymerisaten abreagieren lassen. Homopolymerisate des Ethylenoxids werden beispielsweise erhalten, indem man Ethylenoxid an Ethylenglykol anlagert. Zur Herstellung von Homopolymerisaten des Propylenoxids lagert man an Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3 oder an Mischungen der genannten Isomeren Propylenoxid an. Die Herstellung der Homopolymerisate der anderen Alkylenoxide erfolgt in entsprechender Weise.

Blockcopolymerisate werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst an Ethylenglykol Ethylenoxid anlagert und abreagieren läßt und danach Propylenoxid unter den üblichen Bedingungen, d.h. durch Katalyse mit Alkalihydroxiden oder Calciumoxid, anlagert. Hier gibt es viele Möglichkeiten, um die Reihenfolge der Blöcke von Alkylenoxid-Einheiten zu variieren. Beispielsweise kann sich an einen Ethylenoxid-Block ein Propylenoxid-Block und dann ein Ethylenoxid-Block anschließen. Ebenso sind Polyalkylenglykole als Agglomerationshilfsmittel einsetzbar, die einen Ethylenoxid-Block, einen Propylenoxid-Block und einen Butylenoxid-Block aufweisen oder Polyalkylenglykole, bei denen auf einen Propylenoxid-Block ein Ethylenoxid-Block folgt oder solche Polyalkylenoxide bei denen auf einen Butylenoxid-Block ein Propylenoxid-Block und gegebenenfalls ein Ethylenoxid-Block folgt.

- Die Endgruppen der so entstehenden Polyalkylenglykole können einseitig oder auch beidseitig verschlossen sein. Einseitig verschlossene Polyalkylenglykole erhält man z.B. dadurch, daß man Alkylenoxide an Alkohole, Phenole, Amine oder Carbonsäuren anlagert. Geeignete Alkohole sind beispielsweise einwertige C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, n-Octanol, Isooctanol und Stearylalkohol. Als Alkohole können auch mehrwertige Alkohole eingesetzt werden, z.B. wie bereits oben erwähnt, Ethylenglykole oder Propylenglykole sowie Glycerin, Pentaerythrit und Hexandiol-1,6. Die Alkylenoxide können auch an Phenol, und substituierte Phenole, wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylphenole addiert werden. Ebenso eignen sich Amine als Endgruppenverschluß, z.B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Dialkylamine sowie Diamine, vorzugsweise Ethylendiamin. Von besonderem Interesse sind hierbei handelsübliche Produkte, die beispielsweise durch nacheinander erfolgende Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid an Ethylendiamin erhältlich sind. Auch Thioalkohole, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanole und Mercaptobutanole, können alkoxyliert werden. Die endständigen OH-Gruppen der Polyalkylenglykole können auch beispielsweise durch Aminogruppen ersetzt sein. Ebenso eignen sich solche Polyalkylenglykole als Agglomerationshilfsmittel, deren endständige OH-Gruppen verethert oder verestert sind.
- Die in Betracht kommenden Polyalkylenglykole enthalten mindestens 2 Alkylenoxid-Einheiten einpolymerisiert. Geeignete Agglomerationshilfsmittel sind beispielsweise Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid- und Propylenoxidblöcken der Struktur EO-PO, PO-EO-PO oder EO-PO-EO, ein- oder beidseitig mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoholen veretherte Polyethylenglykole und solche Verbindungen, die durch Anlagerung von zunächst Ethylenoxid und dann Propylenoxid oder in umgekehrter Reihenfolge an Ethylendiamin erhältlich sind. Geeignete agglomerierend wirkende Polyalkylenglykole sind z.B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentamethylenglykol, Hexaethylenglykol, Heptaethylenglykol, Octaethylenglykol, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykolmono- und -dimethylether, Triethylenglykolmono- und -diethylether, Dialkylenglykoldibutylether, Diethylenglykolmono-

- butylether, Diethylenglykolmonopropylether, Diethylenglykol-  
dipropylether, EO-PO-Blockcopolymerisate mit mittleren Molekular-  
gewichten von 120 bis 2 Millionen, PO-EO-PO-Blockcopolymerisate  
mit mittleren Molekulargewichten von 178 bis 2 Millionen und  
5 EO-PO-EO-Blockcopolymerisate mit mittleren Molekulargewichten von  
164 bis 2 Millionen, Polypropylenglykole mit Molekulargewichten  
von 134 bis 2 Millionen, Dipropylenglykoldiacetat, Diethylen-  
glykoldiacetat, Dipropylenglykolmonoacetat, Diethylenglykolmono-  
10 acetat, Dipropylenglykoldimethylether und Dipropylenglykolmono-  
methylether. Die angegebenen Molekulargewichte beziehen sich auf  
das Zahlenmittel. Die Agglomerationshilfsmittel werden vorzugs-  
weise in Mengen von 5 bis 20 Gew.%, bezogen auf das in der  
Wasser-in-Öl-Emulsion vorhandene Polymere, eingesetzt. Nach der  
azeotropen Entwässerung in Gegenwart der Polyalkylenglykole  
15 liegen agglomerierte Polymerteilchen vor, die leicht isoliert  
werden können, z.B. durch Filtrieren, Abdekantieren des Kohlen-  
wasserstofföls oder Zentrifugieren. Das den agglomerierten  
Teilchen noch anhaftende Kohlenwasserstofföl kann leicht aus den  
agglomerierten Polymerteilchen entfernt werden, z.B. durch  
20 Trocknen in einem Trockenschrank, vorzugsweise Trocknen bei  
höheren Temperaturen unter vermindertem Druck.

- Von besonderem Interesse für die Anwendung als Verdickungsmittel  
zur Erhöhung der Viskosität wäßriger Systeme, insbesondere als  
25 Verdickungsmittel für Druckpasten, die zum Bedrucken von Texti-  
lien eingesetzt werden, sind wasserquellbare Polymerisate, die  
als wesentliche wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Mono-  
mere Acrylsäure, Acrylamid und N-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert  
enthalten. Der Anteil an Vernetzungsmittel in den wasserquell-  
30 baren Polymerisaten beträgt ca. 50 bis 5000, vorzugsweise 200 bis  
2000 ppm. Der Anteil an einpolymerisierter Acrylsäure liegt in  
dem Bereich von 60 bis 98 %, der einpolymerisierte Acrylamid-  
Anteil beträgt 1 bis 20 Gew.% und der Anteil an einpolymerisier-  
tem N-Vinylpyrrolidon 1 bis 20 Gew.%. Nach dem erfindungsgemäßen  
35 Verfahren erhält man insbesondere dann Pulver mit einheitlicher  
Teilchengrößenverteilung, wenn die Polymerisate der Wasser-in-Öl-  
Polymeremulsionen mindestens 1 Gew.% N-Vinylpyrrolidon einpoly-  
merisiert enthalten. Bei überwiegend aus anionisch aufgebauten  
Polymerisaten ergibt ein Gehalt von 3 bis 25 Gew.% einpolymeri-  
40 siertem N-Vinylpyrrolidon Copolymerisate mit besonders einheit-  
licher Teilchengrößenverteilung.

Die feinteiligen, agglomerierten, wasserlöslichen Polymerisate werden als Flockungsmittel, z.B. zum Flocken von Klärschlamm, kommunalen und industriellen Abwässern, sowie als Flockungsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Sie sind außerdem als

5 Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung einsetzbar. Die agglomerierten wasserlöslichen und wasserquellbaren Polymerteilchen zerfallen beim Einbringen in Wasser in die Primärteilchen die sich rasch in Wasser auflösen. Die wasserlöslichen Polymerisate haben K-Werte von 150 bis 300 (bestimmt

10 nach H. Fikentscher in 0,5 %iger wäßriger Lösung bei pH 7 und 25°C). Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gewichtsprozente. Die K-Werte der Polymeren wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) bei einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von

15 0,5 % in wäßriger Lösung bestimmt. Die Teilchengrößen der agglomerierten Teilchen wurden durch Siebanalysen ermittelt, während die Teilchengrößen der Primärteilchen der Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen ermittelt wurden.

20

#### Beispiele

#### Herstellung der Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen

#### 25 Allgemeine Durchführung

Nach dem in der DE-A-36 41 700 beschriebenen Verfahren werden in einem 2 l fassendem Polymerisationsbehälter, der mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoffeinlaß- und -auslaß versehen ist, die

30 jeweils nachstehend beschriebenen Monomeremulsionen vorgelegt. Die polymerisierbare Mischung wird dann unter Zugabe von 0,054 g 2,2-Azobis(2-Aminopropan)dihydrochlorid 30 Minuten bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre bei einer Rührgeschwindigkeit von 200 Umdrehungen pro Minute emulgiert. Das Gemisch wird

35 dann auf 55 bis 60°C erwärmt und in diesem Temperaturbereich innerhalb von 1,5 h polymerisiert. Nach Zugabe von weiteren 0,054 g 2,2-Azobis(2-Aminopropan)dihydrochlorid wird das Reaktionsgemisch nach 2 h bei 65°C nachpolymerisiert. Der mittlere Teilchendurchmesser der Primärteilchen der jeweils erhaltenen

40 Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen lag in dem Bereich von 1 bis 5 µm.

## W/O-Polymerisat 1

## Zusammensetzung der Monomeremulsion

- 5    250 g    Cyclohexan  
     20 g    eines Wasser-in-Öl-Emulgators, der erhältlich ist durch  
             Umsetzung von
- 10            (A) Oleylalkohol mit Epichlorhydrin im Molverhältnis  
                 1 : 1 zu Oleylglycidylether,  
             (B) Reaktion des Oleylglycidylethers mit Glycerin im  
                 Molverhältnis 1 : 1 in Gegenwart von BF<sub>3</sub>-Phosphor-  
                 säure bei einer Temperatur von 80°C und Entfernen  
15            des Katalysators mit Hilfe eines basischen Ionen-  
                 austauschers und  
             (C) Ethoxylierung des Reaktionsprodukts gemäß (B) mit  
                 2 mol Ethylenoxid,
- 20            3 g    eines Tensids, das durch Umsetzung eines C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Oxo-  
                 alkohols mit 6 mol Ethylenoxid und 4 mol Propylenoxid  
                 erhältlich ist und einen Trübungspunkt von 32°C in  
                 Wasser und eine Viskosität von 65 mPas bei 23°C hat,
- 25            175 g    Acrylsäure  
             15 g    Acrylamid  
             0,427 g   Ameisensäure  
             0,089 g   Pentanatriumsalz der Diethylentriaminpentaessigsäure  
             0,043 g   Methylbisacrylamid.
- 30    Zur Herstellung der Monomeremulsion wird zunächst Acrylsäure im  
Polymerisationsbehälter vorgelegt und durch Zugabe von wäßriger  
Kalilauge auf einen pH-Wert von 7 neutralisiert. Anschließend  
fügt man die weiteren Komponenten zu und soviel Kalilauge, daß  
sich ein pH-Wert von 8 einstellt. Man gibt dann soviel Wasser zu,  
35    daß der Gesamtansatz der Monomeremulsion 1000 g beträgt, emul-  
giert und polymerisiert wie oben beschrieben.

## W/O-Polymerisat 2

- 40    Man verfährt wie bei der Herstellung von W/O-Polymerisat 1 be-  
schrieben, verwendet jedoch anstelle von Acrylsäure und Acrylamid  
jetzt 200 g Acrylsäure als Monomer.

**W/O-Polymerisat 3**

- Man verfährt wie bei der Herstellung von W/O-Polymerisat 1 beschrieben, verwendet jedoch als Monomeremulsion 200 g Acrylsäure und neutralisiert die Acrylsäure anstelle mit Kalilauge jetzt mit Natronlauge.

**W/O-Polymerisat 4**

- 10 Zu der unter W/O-Polymerisat 1 beschriebenen Monomeremulsion fügt man noch 25 g N-Vinylpyrrolidion zu.

**W/O-Polymerisat 5**

- 15 Man verfährt wie bei der Herstellung des W/O-Polymerisat 1 jedoch mit den Ausnahmen, daß man zur Monomeremulsion noch 25 g N-Vinylpyrrolidion zufügt und zum Neutralisieren anstelle von KOH jetzt Natronlauge verwendet.

**20 W/O-Polymerisat 6**

- Man verfährt wie bei der Herstellung des W/O-Polymerisat 1 beschrieben, jedoch mit den Ausnahmen, daß man zur Monomeremulsion noch 25 g N-Vinylpyrrolidion zufügt und auf den Einsatz des Tensids verzichtet und die Neutralisation der Acrylsäure mit Natronlauge vornimmt.

**W/O-Polymerisat 7**

- 30 Man verfährt wie bei der Herstellung des W/O-Polymerisat 1 beschrieben, jedoch mit der Ausnahme, daß man Acrylamid durch 25 g N-Vinylpyrrolidion ersetzt.

**W/O-Polymerisat 8**

- 35 Man verfährt wie bei der Herstellung des W/O-Polymerisat 1 beschrieben, jedoch mit den Ausnahmen, daß die Monomeremulsion noch zusätzlich 25 g N-Vinylpyrrolidion enthält und daß auf den Einsatz des Tensids verzichtet wird.

40

## W/O-Polymerisat 9

- Handelsübliche Wasser-in-Öl-Polymeremulsion eines wasserquellbaren Copolymerisats aus Ammoniumacrylat und Acrylamid mit einem
- 5 Polymergehalt von 22,5 % und einer mittleren Teilchengröße der dispergierten Primärteilchen von ca. 0,5  $\mu\text{m}$ .

## Beispiel 1

- 10 500 g des oben beschriebenen W/O-Polymerisat 1 werden in einem 2 l Glaskolben, der mit einem Thermometer, einem Ankerrührer und einem Wasserabscheider ausgestattet ist, zusammen mit 350 ml Cyclohexan und 10 g Polyethylenglykol der mittleren molaren Masse von 300 vorgelegt und mit einer Drehzahl von 300 Umdrehungen pro
- 15 Minute gerührt. Der Kolbeninhalt wird dann auf eine Temperatur in dem Bereich von 70 bis 80°C aufgeheizt und Wasser azeotrop abdestilliert. Die azeotrope Destillation ist nach etwa 5 h beendet. Die so erhältliche Polymersuspension setzt sich rasch ab, wird abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.
- 20 Man erhält ein farbloses, nicht staubendes, rieselfähiges Polymerisat, dessen Siebanalyse in Tabelle 1 angegeben ist.

## Beispiel 2

- 25 Beispiel 1 wird mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man jetzt als Agglomerationshilfsmittel eine Polyethylenglykol mit der mittleren molaren Masse von 4000 einsetzt. Man erhält auch hier ein leicht filtrierbares, farbloses, nichtstaubendes Polymerpulver.

30

## Beispiel 3

- Beispiel 1 wird mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man als Agglomerationshilfsmittel Polypropylenglykol mit einer mittleren
- 35 molaren Masse von 600 einsetzt. Man erhält ein farbloses, nichtstaubendes agglomeriertes Polymerisat, dessen Siebanalyse in Tabelle 1 angegeben ist.

40



**Beispiel 4**

- Beispiel 1 wird mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man als Agglomerationshilfsmittel ein Anlagerungsprodukt von sukzessive
- 5 Propylenoxid und Ethylenoxid an Ethylendiamin verwendet.  
Molekulargewicht ca. 16.000.

**Vergleichsbeispiel 1**

- 10 Beispiel 1 wird mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man anstelle von Polyethylenglykol der mittleren molaren Masse von 300 jetzt Sorbitanmonooleat einsetzt. Die Filtration dauert relativ lange und ist unvollständig. Das Filtrat ist milchig weiß. Das erhaltene pulverförmige Produkt staubt sehr stark.

15

**Vergleichsbeispiel 2**

- Das Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man anstelle des Polyethylenglykols mit mittlerer molarer Masse von 300 55 g
- 20 einer 17,7 %igen Lösung des Schutzkolloids 1 einsetzt, das bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation Anwendung findet.

Das Schutzkolloid 1 wurde folgendermaßen hergestellt:

- 25 In einer Polymerisationsapparatur, die aus einem Reaktionsgefäß bestand, das mit einem Rückflußkühler, Thermometer, einer Heizung und einer Kühlvorrichtung, einem Rührer, Zulaufgefäßen und für das Arbeiten unter Inertgasatmosphäre ausgerüstet war, wurde eine Mischung aus folgenden Bestandteilen vorgelegt und zum Sieden
- 30 unter Rückfluß erhitzt:

- 1700 g eines Polymeren, das durch kontinuierliches Polymerisieren einer Monomermischung aus 83 % Styrol und 17 % Methacrylsäure bei einer Temperatur von 249 bis 251°C bei einem Druck von 24 mbar hergestellt wurde, ein Molekulargewicht von 1870, eine Säurezahl von 104 mg KOH/g, eine Hydrieriodzahl von 14 g pro 100 g Polymer und einen Erweichungspunkt von 138°C hatte,
- 35
- 532 g Maleinsäureanhydrid,
- 40 1600 g Cyclohexan,
- 2470 g tert.-Butylacrylat und
- 65 g tert.-Butylperpivalat.

Innerhalb von 2 Stunden nach Beginn des Rückflußfließsiedens gab man jeweils eine Lösung von 4730 g tert.-Butylacrylat und 568 g Styrol in 1766 g Cyclohexan zu und gleichzeitig damit eine Lösung von 260 g tert.-Butylperpivalat in 833 g Cyclohexan. Nach der  
5 vollständigen Dosierung der Monomeren und des Polymerisations-  
initiators wurde das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden beim Rück-  
flußsieden gerührt und danach mit Cyclohexan verdünnt. Man er-  
hielt eine Schutzkolloid-Dispersion mit einem Polymergehalt von  
17,7 %. Das Pfropfcopolymerisat hatte einen K-Wert von 32.

10

Die bei der Entwässerung erhaltene Polymersuspension ließ sich nicht innerhalb von 120 Minuten filtrieren (Papierfilter, Fa. Schleicher & Schüll, mittelweitporig). Zur Aufarbeitung der  
entwässerten Wasser-in-Öl-Polymeremulsion ließ man das ent-  
15 wässerte Produkt über Nacht stehen und dekantierte am anderen  
Morgen das Sediment ab und trocknete es. Man erhielt ein sehr  
stark staubendes Pulver.

#### Beispiel 5

20

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, daß man jetzt das W/O-Polymerisat 2 einsetzte und bei 200 Upm entwässerte. Man erhielt nach dem azeotropen Trocknen eine Polymersuspension, die sich rasch absetzte und innerhalb von 1 Minute vollständig fil-  
25 triert werden konnte. Die Siebanalyse des agglomerierten Poly-  
merisats ist in Tabelle 1 angegeben.

#### Beispiel 6

30

Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man das W/O-Polymerisat 3 einsetzte und bei 200 Upm entwässerte. Nach der azeotropen Entwässerung erhielt man eine rasch sedimentierende Polymersuspension, die innerhalb von 1 Minute vollständig  
35 filtriert werden konnte. Nach dem Trocknen lag ein farbloses,  
nichtstaubendes Pulver vor, dessen Siebanalyse in Tabelle 1  
angegeben ist.

40

**Beispiel 7**

Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man das W/O-Polymerisat 4 azeotrop bei 200 Upm entwässerte. Man erhielt  
5 auch hier wiederum eine rasch sedimentierende, gut filtrierbare Polymersuspension, aus der ein farbloses, nichtstaubendes Pulver gewonnen wurde. Die Siebanalyse ist in Tabelle 1 angegeben. Die Schüttdichte des Produkts beträgt 0,60 g/cm<sup>3</sup>.

**10 Beispiel 8**

Beispiel 7 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle des dort verwendeten Agglomerationsmittels jetzt ein Blockcopolymerisat aus Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid-Blöcken mit  
15 einer mittleren molaren Masse von 2600 und einer Viskosität von 600 mPas (25°C) eingesetzt wurde. Nach dem azeotropen Abdestillieren des Wassers lag eine rasch sedimentierende Polymersuspension vor, aus der ein farbloses, nichtstaubendes Pulver mit der in Tabelle 1 angegebenen Siebanalyse erhalten wurde.

20

**Beispiel 9**

Das Beispiel 7 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man als Agglomerationshilfsmittel jetzt ein Blockcopolymerisat aus  
25 Propylenoxid-Ethylenoxid-Propylenoxid-Blöcken der mittleren molaren Masse von 2800 und einer Viskosität von 675 mPas (25°C) einsetzte. Nach dem azeotropen Trocknen lag eine rasch sedimentierende Polymersuspension vor, aus der ein farbloses, nichtstaubendes Pulver mit der in Tabelle 1 angegebenen Teilchengrößenverteilung erhalten wurde.  
30

**Beispiel 10**

Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man das  
35 W/O-Polymerisat 5 einsetzte und bei 200 Upm entwässerte. Man erhielt nach dem azeotropen Trocknen eine rasch sedimentierende Polymersuspension, aus der ein farbloses, nichtstaubendes Pulver mit der in Tabelle 1 angegebenen Teilchengrößenverteilung erhalten wurde.

40

**Beispiel 11**

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, daß man jetzt das W/O-Polymerisat 6 anstelle des dort verwendeten einsetzte und bei  
5 200 Upm entwässerte. Nach dem azeotropen Entwässern lag eine rasch sedimentierende gut filtrierbare Polymersuspension vor, aus der ein farbloses, nichtstaubendes Pulver der in Tabelle 1 angegebenen Teilchengrößenverteilung erhalten wurde.

**10 Beispiel 12**

Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man anstelle des dort genannten Polymerisats jetzt das W/O-Polymerisat 7 einsetzte. Nach der azeotropen Entwässerung lag eine rasch  
15 sedimentierende Polymersuspension vor, die gut filtrierbar war und aus der ein farbloses, nichtstaubendes pulverförmiges Polymer mit der in Tabelle 1 angegebenen Teilchengrößenverteilung erhalten wurde.

**20 Beispiel 13**

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, daß man anstelle des dort verwendeten Polymerisats jetzt das W/O-Polymerisat 8 einsetzte, zusätzlich noch 500 g Cyclohexan zufügte und die Entwässerung bei einer Drehzahl von 500 Umdrehungen innerhalb von  
25 3 h durchführte. Man erhielt eine rasch sedimentierende Polymersuspension, aus der mit Hilfe einer Filtration ein farbloses, nichtstaubendes Polymerisat der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung erhalten wurde.

**30****Beispiel 14**

Beispiel 13 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man als Agglomerationshilfsmittel 20 g eines Blockcopolymerisates aus Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid-Blöcken der mittleren molaren Masse  
35 von 4600 und einem Erstarrungspunkt von 25°C einsetzte. Man erhielt eine rasch sedimentierende Polymersuspension, aus der ein farbloses, nichtstaubendes Polymerpulver der in Tabelle 1 angegebenen Teilchengrößenverteilung erhalten wurde.

**40**

## Beispiel 15

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, daß man anstelle des dort eingesetzten Polymerisats jetzt das W/O-Polymerisat 9 einsetzte, dieses mit 500 g Cyclohexan verdünnte, zusätzlich 10 g des im Vergleichsbeispiel 2 beschriebenen Schutzkolloids für die umgekehrte Suspensionspolymerisation zusetzte und bei 200 Upm entwässerte. Man erhielt ein farbloses, nichtstaubendes Polymerpulver, das die in Tabelle 1 angegebenen Teilchengrößenverteilung aufwies.

## Vergleichsbeispiel 3

Das W/O-Polymerisat 9 wurde mit 500 g Cyclohexan versetzt und ohne weitere Zusätze einer azeotropen Destillation unterworfen. Hierbei koagulierte die Wasser-in-Öl-Polymeremulsion. Der Rührer blieb stehen.

## Vergleichsbeispiel 4

500 g des W/O-Polymerisat 9 wurden mit 500 g Cyclohexan und 20 g der im Vergleichsbeispiel 2 beschriebenen 17,7 %igen Lösung des Schutzkolloids 1 für die umgekehrte Suspensionspolymerisation in Cyclohexan versetzt und innerhalb von 4 h azeotrop entwässert. Die nach dem azeotropen Entwässern erhaltene Polymersuspension war äußerst schwer filtrierbar. Der Versuch der Filtration über ein Papierfilter der Fa. Schleicher & Schüll, mittelweitporig, wurde nach 2 h abgebrochen, da das Filter verstopfte. Andererseits lief die Dispersion praktisch rückstandsfrei durch ein 100 µm Filter aus Perlon. Man ließ die entwässerte Polymersuspension deshalb über Nacht stehen und dekantierte am anderen Morgen ab und trocknete den Rückstand im Vakuum. Man erhielt auf diese Weise ein extrem stark staubendes Pulver.

## Beispiel 16

Beispiel 1 wird mit den Ausnahmen wiederholt, daß man anstelle des dort verwendeten Polymerisats jetzt 300 g der Polymeremulsion EM 430 der Fa. Floerger einsetzt und diese mit 450 g Cyclohexan verdünnt. Nachdem durch azeotrope Entwässerung 116 g Wasser anfielen, erhielt man ein farbloses, rieselfähiges und nichtstaubendes Pulver. Die Schüttdichte beträgt 0,17 g/cm<sup>3</sup>.

Tabelle 1

Siebanalysen der agglomerierten Polymerteilchen

5	Bei- spiel	S i e b b o d e n (µm)										
		0	100	160	315	500	800	1000	1400	2500	4000	6300
	1	0	1	3	6	19	7	10	21	28	5	0
	2	1	0	5	25	11	1	24	-	30	3	0
	3	0	0	1	8	46	4	16	-	19	4	1
10	4	0	0	1	12	49	16	13	7	1	1	0
	5	0	1	5	13	36	-	1	11	23	10	0
	6	0	0	1	5	45	-	13	14	16	5	2
	7	0	11	75	6	1	0	7	-	-	-	-
	8	0	1	2	8	72	5	12	-	-	-	-
	9	0	1	49	30	4	1	15	-	-	-	-
15	10	0	43	42	3	3	-	2	5	2	0	0
	11	1	18	70	2	2	0	1	6	-	-	-
	12	0	8	77	2	3	-	2	4	3	1	0
	13	4	52	38	1	2	1	1	1	-	-	-
	14	1	1	7	52	35	0	1	3	-	-	-
	15	0	1	14	18	37	3	4	11	11	1	0
20	16	3	18	52	10	6	1	1	3	3	2	1
Vgl.												
25	bsp.											
	1	82	11	2	1	1	1	1	1	-	-	-
	2	85	3	4	2	2	2	1	1	0	0	0

30 Die gemäß den Beispielen 1 bis 16 erhaltenen Polymerteilchen zerfallen beim Eintragen in Wasser in die Primärteilchen, die stark quellen, so daß man strukturlose Gele erhält.

35

40

## Beispiel 17

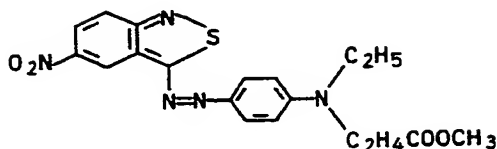
- 40 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten pulverförmigen Polymerisats werden in
- 5 795 g destilliertes Wasser unter Rühren eingestreut. Das Polymerisat läßt sich gut verteilen und klumpt nicht zusammen. Dann wird drei Minuten bei 12.000 Umdrehungen pro Minuten mit einem Schnellrührer gerührt. Man erhält
- 10 eine glatte Paste. Anschließend fügt man unter Rühren nacheinander
- 120 g Harnstoff,
- 15 25 g Soda,
- 10 g des Natriumsalzes der m-Nitrobenzolsulfonsäure und
- 10 g des pulverförmigen blauen Reaktivfarbstoffs der Colour Index Nr. 61 205 zu und homogenisiert 3 Minuten bei
- 20 10.000 Umdrehungen pro Minute.

- Die erhaltene Druckpaste wird mit einer Flachfilmdruckmaschine auf ein Baumwollgewebe gedruckt. Anschließend trocknet man
- 25 2 Minuten bei 110°C und unterzieht die bedruckte Ware 10 Minuten bei 102°C einer Sattdampfifixierung. Die Ware wird anschließend nacheinander mit Wasser von 20°C und Wasser von 60°C gespült und mit einer Waschflotte, die 2 g/l eines Anlagerungsprodukts von 8 Mol Ethylenoxid an Nonylphenol enthält, gekocht. Nach erneutem
- 30 Spülen bei 20°C wird die Ware getrocknet. Man erhält einen sehr farbstarken, egalenden, konturenscharfen und weichen blauen Druck.

## Beispiel 18

- 35 30 g des gemäß Beispiel 5 hergestellten pulverförmigen Polymerisats werden unter Rühren in
- 940 g Wasser von 15°dH eingestreut. Das Polymerisat läßt sich ohne Bildung von Klumpen verteilen und beginnt rasch zu
- 40 quellen. Anschließend fügt man

30 g des blauen Dispersionsfarbstoffs der Formel



in der flüssigen, nichtionogen gefinigten Handelsform zu und rührt den Ansatz drei Minuten mit einem Schnellrührer bei 10.000 Umdrehungen pro Minute.

5

Die so erhaltene Druckpaste wird mit Hilfe einer Flachfilmdruckschablone auf eine Polyester-Wirkware gedruckt. Der Druck wird 3 Minuten bei 100°C getrocknet und 10 Minuten bei 170°C einer Heißdampfaffixierung unterworfen. Man erhält einen farbstarken blauen Druck mit guter Egalität, gutem Konturenstand und weichem Griff.

10

#### Beispiel 19

15

25 g des gemäß Beispiel 6 hergestellten Polymerisats werden Rühren eingestreut in eine Mischung aus

20

831 g Trinkwasser,

4 g einer 25 %igen Ammoniaklösung,

10 g eines handelsüblichen Fixierers auf Basis eines Hexamethoxymethylmelamins und

25

120 g eines handelsüblichen Bindemittels auf Basis einer 45 %igen Copolymerisatdispersion aus Butylacrylat, Styrol und N-Methylolmethacrylamid. Das Polymerisat verteilt sich ohne zusammenzuklumpen in der wäßrigen Zubereitung und beginnt rasch zu quellen. Der Ansatz wird vier Minuten mit einem Schnellrührer bei 10.000 Umdrehungen pro Minute gerührt. Danach gibt man

30

10 g des roten Pigmentfarbstoffs der Colour Index Nr. 12 485 zu und rührt nochmals eine Minute bei 5.000 Umdrehungen pro Minute.

35



Die erhaltene Druckpaste wird anschließend mit Hilfe einer Flach-  
filmdruckschablone auf ein Mischgewebe aus 65 % Polyester und  
35 % Baumwolle gedruckt. Dann wird 2 Minuten bei 100°C getrocknet  
und 5 Minuten bei 150°C mit Heißluft fixiert. Man erhält einen  
5 blauen, farbstarken, brillantroten Druck mit guter Egalität,  
scharfen Konturen, weichem Griff und guten Reib- und Trocken-  
reinigungsechtheiten.

#### Beispiel 20

10

4,5 g des gemäß Beispiel 7 hergestellten pulverförmigen  
Polymerisats werden unter Rühren in

15

5 g eines handelsüblichen Emulgators auf Basis eines  
Alkylpolyglykoethers in

20

530,5 g Trinkwasser eingestreut. Der Ansatz beginnt bereits  
nach wenigen Sekunden zu verdicken. Anschließend wird  
zwei Minuten mit einem Schnellrührer bei 8.000 Um-  
drehungen gerührt. In den homogenen, viskosen Ansatz  
werden unter Rühren bei 8.000 Umdrehungen pro Minute  
innerhalb einer Minute

25

300 g Benzin einemulgiert. Dann rührt man nochmals eine  
Minute bei 10.000 Umdrehungen pro Minute und fügt

30

120 g eines handelsüblichen Bindemittels auf Basis einer  
45%igen wäßrigen Copolymerisattdispersion aus Butadien,  
Styrol, Acrylnitril und N-Methylolmethacrylamid sowie

30 Teile des roten Pigmentfarbstoffs der Colour Index Nr. 12475  
zu. Das Gemisch wird nochmals zwei Minuten bei  
10.000 Umdrehungen pro Minute gerührt.

35

Die erhaltene Druckpaste wird dann mit Hilfe einer Rouleauxdruck-  
maschine auf ein Baumwollgewebe gedruckt. Der Druck wird 3 Minu-  
ten bei 100°C getrocknet und 5 Minuten bei 150°C mit Heißluft  
fixiert. Man erhält einen brillanten, farbstarken, egalien, kon-  
turscharfen roten Druck mit weichem Griff und guten Reib- und

40

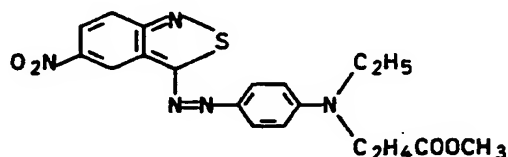
Naßechtheiten.

## Beispiel 21

- 40 g des gemäß Beispiel 10 hergestellten pulverförmigen Polymerisats werden in eine Mischung aus
- 5 560 g Trinkwasser,
- 150 g Kaliumcarbonat,
- 10 25 g Thiodiglykol,
- 25 g Glycerin,
- 15 150 g des Natriumsalzes der Hydroximethansulfinsure (vorliegend als Dihydrat) und
- 50 g der flüssigen Handelsform des roten Küpenfarbstoffs mit der C.I. Nr. 67 000 eingestreut.
- 20 Das pulverförmige Polymerisat verteilt sich klumpenfrei und beginnt bereits nach wenigen Sekunden zu verdicken. Anschließend rührt man 4 Minuten mit einem Schnellrührer bei 10.000 Umdrehungen. Die erhaltene Druckpaste wird mit einer Flachfilmdruckmaschine auf ein Baumwollgewebe gedruckt. Anschließend
- 25 trocknet man 2 Minuten bei 100°C und unterzieht die bedruckte Ware 15 Minuten bei 102°C einer Sattdampffixierung.
- Anschließend wird mit Wasser von 20°C gespült, dann gibt man das Textilgut in eine 60°C warme Waschflotte, die 2 g/l 30 %iges
- 30 Wasserstoffperoxid enthält. Nach einer Verweilzeit von 2 Minuten wird die Ware erneut mit Wasser von 20°C gespült und anschließend mit einer Waschflotte gekocht, die 1 g/l eines Anlagerungsproduktes von 8 Mol Ethylenoxid an Nonylphenol enthält. Nach nochmaligem Spülen bei 20°C wird die Ware getrocknet. Man erhält
- 35 einen egal, konturenscharfen und weichen roten Druck.

## Beispiel 22

- 40 g des gemäß Beispiel 11 hergestellten pulverförmigen Polymerisats werden unter Rühren in
- 5 930 g Wasser von 15°dH eingestreut. Anschließend fügt man
- 30 g des blauen Dispersionsfarbstoffs der Formel



- 10 in der flüssigen, nichtionogen gefinishten Handelsform zu und rührt den Ansatz drei Minuten mit einem Schnellrührer bei 10.000 Umdrehungen pro Minute.

- 15 Die so erhaltene Druckpaste wird mit Hilfe einer Flachfilmdruckschablone auf eine Polyester-Wirkware gedruckt. Der Druck wird 3 Minuten bei 100°C getrocknet und 10 Minuten bei 170°C einer Heißdampffixierung unterworfen.

- 20 Danach wird das Gewebe bei 20°C gespült und anschließend mit einer 60°C warmen Lösung gewaschen, die 1 g/l eines Anlagerungsproduktes von 8 Mol Ethylenoxid an Nonylphenol, 1 g/l 50 %ige Natronlauge und 2 g/l Natriumdithionit enthält. Dann wird nochmals bei 20°C gespült und getrocknet. Man erhält einen farb-  
25 starken blauen Druck mit guter Egalität, gutem Konturenstand, sehr weichem Griff und guten Reib- und Waschechtheiten.

## Beispiel 23

- 30 Beispiel 17 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle des dort angegebenen Verdickungsmittels 36 g des gemäß Beispiel 12 hergestellten Polymerisats eingesetzt werden. Man erhält einen farb-  
starken, egal und konturenscharfen blauen Druck.

**Beispiel 24**

Beispiel 18 wird wiederholt mit der Ausnahme, daß statt des dort angegebenen Verdickungsmittels 38 g des gemäß Beispiel 13 her-  
5 gestellten Polymerisats verwendet werden. Es resultiert ein farb-  
starker blauer Druck mit guter Egalität und gutem Konturenstand.

10

15

20

25

30

35

40

## Patentansprüche

1. Agglomerierte Polymerteilchen aus wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisaten mit einem mittleren Teilchen-  
5 durchmesser von 20 bis 5000  $\mu\text{m}$ , dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Primärteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 15  $\mu\text{m}$  bestehen, die durch Polymerisieren von wasserlöslichen Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Vernetzungsmitteln, nach Art einer Wasser-in-Öl-Polymerisation erhältlich sind und durch azeotropes Entwässern der die Primärteilchen enthaltenden Wasser-in-Öl-Polymeremulsion in Gegenwart von agglomerierend wirkenden Polyalkylenglykolen, die  
10  
15 a) durch Anlagerung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden an Alkohole, Phenole, Amine oder Carbonsäuren erhältlich sind, und  
b) mindestens 2 Alkylenoxid-Einheiten einpolymerisiert  
20 enthalten,  
herstellbar sind und daß die agglomerierten Polymerteilchen beim Eintragen in ein wäßriges Medium in die Primärteilchen zerfallen.  
25  
2. Verfahren zur Herstellung von feinteiligen, wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisaten durch Isolieren der Polymerteilchen aus Wasser-in-Öl-Emulsionen von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen in Gegenwart von 1 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Polymeren, an agglomerierend wirkenden Polyalkylenglykolen, die  
30  
35 a) durch Anlagerung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden an Alkohole, Phenole, Amine oder Carbonsäuren erhältlich sind, und  
b) mindestens 2 Alkylenoxid-Einheiten einpolymerisiert  
40 enthalten,

azeotrop unter Agglomeration der Primärteilchen der Polymeremulsionen entwässert und die agglomerierten Polymerteilchen isoliert.

- 5     3.     Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die  
         wasserlöslichen Polymerisate erhältlich sind durch Polymeri-  
         sieren von wasserlöslichen Monomeren aus der Gruppe von  
         monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren,  
10     Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, 2-Acrylamido-2-  
         methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Dimethylamino-  
         ethylacrylat und Diethylaminoethylacrylat in der wäßrigen  
         Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Gegenwart von Wasser-  
         in-Öl-Emulgatoren und Polymerisationsinitiatoren.
- 15     4.     Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die  
         wasserquellbaren Polymerisate erhältlich sind durch Poly-  
         merisieren von wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten  
         Monomeren in Gegenwart von 50 bis 5000 ppm eines mindestens  
20     zwei ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppel-  
         bindungen enthaltenden Monomeren als Vernetzer in der  
         wäßrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion in Gegenwart von  
         Wasser-in-Öl-Emulgatoren und Polymerisationsinitiatoren.
- 25     5.     Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die  
         wasserquellbaren Polymerisate als wesentliche wasserlösliche  
         monoethylenisch ungesättigte Monomere Acrylsäure, Acrylamid  
         und N-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert enthalten.
- 30     6.     Verwendung von feinteiligen, agglomerierten, wasserlöslichen  
         Polymerisaten nach Anspruch 1 als Flockungsmittel, Reten-  
         tions- und Entwässerungsmittel.
- 35     7.     Verwendung von feinteiligen, agglomerierten, wasserquell-  
         baren Polymerisaten nach Anspruch 1 als Verdickungsmittel  
         zur Erhöhung der Viskosität wäßriger Systeme.
- 40     8.     Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die  
         wasserquellbaren Polymerisate als Verdickungsmittel für  
         Druckpasten zum Bedrucken von Textilien eingesetzt werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 92/00226

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>5</sup> C 08 J 3/12 C 08 F 2/32		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>5</sup>	C 08 J C 08 F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	US,A,3975341 (L.E. TRAPASSO) 17 August 1976, see claims 7-11; column 4, line 52 - column 4, line 61; column 5, line 1 - column 5, line 4 (cited in the application)	1-7
A	EP,A,0161038 (ALLIED COLLOIDS LIMITED) 13 November 1985, see claims 1,9,14	1,7,8
A	EP,A,0150933 (ALLIED COLLOIDS LIMITED) 7 August 1985, see claims 1,2; page 9, line 11 - page 10, line 27	1,2
A	US,A,3849361 (M.L. ZWEIGLE) 19 November 1974, see claims 1-7 (cited in the application)	1,2
A	DE,A,2926103 (BAYER AG) 8 January 1981, see claims 1-6; page 9, line 16 - page 10, line 9	1,2
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
13 April 1992 (13.04.92)		27 April 1992 (27.04.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9200226  
SA 55712

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/04/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3975341	17-08-76	None	
EP-A- 0161038	13-11-85	US-A- 4554018	19-11-85
		CA-A- 1268579	01-05-90
		JP-A- 60181108	14-09-85
EP-A- 0150933	07-08-85	CA-A- 1254325	16-05-89
		JP-A- 60177003	11-09-85
		US-A- 4599379	08-07-86
US-A- 3849361	19-11-74	JP-C- 1215283	27-06-84
		JP-A- 51047937	24-04-76
		JP-B- 58044694	05-10-83
		AU-B- 483527	29-04-76
		AU-A- 7472174	29-04-76
		DE-A- 2451599	06-05-76
DE-A- 2926103	08-01-81	US-A- 4299755	10-11-81



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/00226

<b>I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.C1.5	C 08 J 3/12	C 08 F 2/32
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.C1.5	C 08 J	C 08 F
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup></b>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	US,A,3975341 (L.E. TRAPASSO) 17. August 1976, siehe Ansprüche 7-11; Spalte 4, Zeile 52 - Spalte 4, Zeile 61; Spalte 5, Zeile 1 - Spalte 5, Zeile 4 (in der Anmeldung erwähnt) ---	1-7
A	EP,A,0161038 (ALLIED COLLOIDS LIMITED) 13. November 1985, siehe Ansprüche 1,9,14 ---	1,7,8
A	EP,A,0150933 (ALLIED COLLOIDS LIMITED) 7. August 1985, siehe Ansprüche 1,2; Seite 9, Zeile 11 - Seite 10, Zeile 27 ---	1,2
A	US,A,3849361 (M.L. ZWIGLE) 19. November 1974, siehe Ansprüche 1-7 (in der Anmeldung erwähnt) ---	1,2
	-/-	
<p><sup>9</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
13-04-1992	27 APR 1992	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	MISS T. TAZELAAR	

## III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,2926103 (BAYER AG) 8. Januar 1981, siehe Ansprüche 1-6; Seite 9, Zeile 16 - Seite 10, Zeile 9 -----	1,2

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9200226  
 SA 55712

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 22/04/92  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 3975341	17-08-76	Keine	
EP-A- 0161038	13-11-85	US-A- 4554018 CA-A- 1268579 JP-A- 60181108	19-11-85 01-05-90 14-09-85
EP-A- 0150933	07-08-85	CA-A- 1254325 JP-A- 60177003 US-A- 4599379	16-05-89 11-09-85 08-07-86
US-A- 3849361	19-11-74	JP-C- 1215283 JP-A- 51047937 JP-B- 58044694 AU-B- 483527 AU-A- 7472174 DE-A- 2451599	27-06-84 24-04-76 05-10-83 29-04-76 29-04-76 06-05-76
DE-A- 2926103	08-01-81	US-A- 4299755	10-11-81

EPO FORM P0413

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**THIS PAGE BLANK** (USPT